



TITLE:

層状構造を持つ銅及びニッケル複
合酸化物の合成と物性(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

山浦, 一成

CITATION:

山浦, 一成. 層状構造を持つ銅及びニッケル複合酸化物の合成と物性. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202452>

RIGHT:

氏 名	やま 山 うら 浦 かず 一 なり 成
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1826 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	層状構造を持つ銅及びニッケル複合酸化物の合成と物性

(主 査)
論文調査委員 教 授 高 野 幹 夫 教 授 坂 東 尚 周 教 授 小 菅 皓 二

論 文 内 容 の 要 旨

二次元正方 CuO_2 格子を含む複合銅酸化物の高温超伝導は1986年にはじめて報告されたが、その直後から、より高い転移温度 (T_c) をもつ、あるいはできるだけ組成と構造が単純で学術的研究の加えやすい新物質を求めて世界的な探索実験が行われるようになった。そして液体窒素温度を超える T_c をもつはじめての例となった $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ や現段階で最高の超伝導転移温度 (135 K) をもつ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ など数多くの物質が発見された。しかし、通常の条件下での合成実験は数年の内にほぼ試し尽くされ、徐々に特殊な条件下での合成が行われるようになった。なかでも高压合成法が有効であり、最近数年間は、新物質といえば殆どが高压下で合成されたものという状況である。その先駆けとなった研究室に属する申請者は、6GPa, 1000°C 付近での実験により、組成、構造、超伝導特性に明確な特徴をもった新しい相、すなわち $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($x \sim 0.25$, $T_c = 90$ K), $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x \sim 0.25$, $T_c = 120$ K), $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_2\text{C}_{1-\delta}\text{O}_y$ ($\delta \sim 0.25$, $T_c = 92$ K) の合成に成功した。またさらに意欲的な試みとして、小さいスピン ($S = 1/2$) をもつ Ni イオンが二次元三角格子状に配列された構造をもつ LiNiO_2 について、Resonating Valence Bond State (RVB 状態) とそれに基づく超伝導の可能性を検討した。

粉末 X 線回折図と粉末中性子線回折図を Rietveld 解析することによって明らかになった $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($x \sim 0.25$, $n = 2, 3$) の結晶構造はいずれも斜方晶 ($Pmmm$) であり、格子定数はそれぞれ $a = 3.8014(1)\text{\AA}$, $b = 3.8101(1)\text{\AA}$, $c = 12.0124(3)\text{\AA}$ ($n = 2$); $a = 3.8197(2)\text{\AA}$, $b = 3.8252(2)\text{\AA}$, $c = 15.1709(6)\text{\AA}$ ($n = 3$) であった。またいずれの相についても、 HgO_2 ダンベルが ReO_6 八面体によって約 1/4 置換されており、これらが少なくとも短距離内では規則配列していることが明らかになった。合成したままの試料はホール (正孔) が過剰に注入された状態にあり、真空石英管中に封じて一定温度で加熱する還元処理を加えることによって、超伝導体積分率は大幅に増加し、また T_c は上記の温度まで上昇した。そして結晶系は正方晶になり、格子定数が僅かに (a , c 軸ともに 0.4% 程度) 増加した。ただし、解析の誤差内で酸素の占有率はほとんど変化しなかった。これらの結果から、 $(\text{Hg}, \text{Re})\text{O}_\delta$ 層内に僅かに存

在した過剰酸素が引き抜かれて過剰であったキャリアー量が減少し、超伝導特性が最適化されたと考えられる。なお、これらの化合物は、Reを加えない出発組成や、常圧下での反応では全く合成されない。申請者は上記の ReO_6 八面体置換による過剰なホールの注入(CuO_2 格子内電子濃度の低下)がCu-O結合距離を短くする効果をもち、それが相の安定性(合成の可能性)を増したという興味深い考え方を提案した。

転移温度が最適化された $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x \sim 0.25$)の不可逆磁場領域(超伝導体の内部に侵入した磁束量子が結晶内で固定されて動き回らない温度-磁場領域)は、これまでの報告例の中でもかなり広いものであった。その原因として(1)大きい Ba^{2+} イオンを全てより小さい Sr^{2+} で置き換えたことにより、 CuO_2 層を隔てる電荷供給層の厚みが薄くなり、それによって超伝導の異方性が小さくなった、(2) HgO_2 ダンベルと ReO_6 八面体の規則配列の不完全性によって局所的なピンニングセンターが導入された、(3)酸素 $2p$ 準位と強く混成する $5d$ 準位に一個の不対電子をもつ Re^{6+} の存在が CuO_2 層を隔てる電荷供給層を金属化し、それによって超伝導特性の異方性が小さくなったなどの可能性が指摘された。

$(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_2\text{C}_{1-\delta}\text{O}_y$ ($\delta \sim 0.25$)は、ほぼ同じ転移温度をもつ $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($x \sim 0.25$)よりも薄い電荷供給層をもち、炭素欠陥が局所的なピンニングセンターとして機能する可能性が考えられる超伝導体であるが、その不可逆磁場領域は $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($x \sim 0.25$)のそれよりはるかに狭いものであった。したがって、 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x \sim 0.25$)の広い不可逆磁場領域は、主に電荷供給層の金属化に基づく超伝導の異方性の低下によることを申請者は明らかにした。

$(\text{NiO}_6)^{9-}$ ($t^6e^2L, S=1/2$)八面体が稜を共有しながら NiO_2 層を形成し、その層間にLiイオンが挟み込まれる構造をもつ LiNiO_2 は、RVB状態の可能性を問う固体物理学的研究に加えて、リチウムイオン二次電池用の新しい正極活性物質としての可能性を問う固体化学的研究が盛んに行われている興味深い物質である。しかし、この物質には容易に取り除けない僅かなカチオン分布の乱れが残り、さらにLiイオンが占めるべき位置にNiイオンが侵入して、組成がニッケル過剰になる傾向があることが知られている。これらによって電子状態とそれを反映する磁性は大きく影響を受け得るので、本質的な電子状態は永らく不明確のままであった。本研究では、合成条件を変化させた多数の試料の構造解析(粉末X線回折、粉末中性子線回折のRietveld解析)と磁性の測定(主にSQUID磁束計による)を行い、磁性が今までにない最も単純な温度依存性と磁場依存性を示す、したがってカチオン分布の乱れと組成ずれの程度が最も小さいと考えられる試料を得ることに成功した。上記の解析から見積もったこの $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ の組成は、ほぼ定比に近い($x < 0.01$)のものであった。そして、多くの論文に報告されてきた比較的高い温度領域での数種類の磁気的な異常は本質的なものではないと結論するに至った。

上記の試料の帯磁率は、室温から80 K付近まで何らの異常もみせずCurie-Weiss則によく従い、その有効ボーア磁子($1.91 \mu_B$)は、電子配置からの予測($1.73 \mu_B; S=1/2, g=2$ を仮定)とほぼ合致した。ワイス温度は正符号をもち、29.5 Kであった。すなわち、 NiO_2 層内の磁気的相互作用は期待された反強磁性的なものではなく、強磁性的なものと考えられた。それに符合して磁化は、強磁性的な相関が発達しはじめたことを表す非線形的振る舞いを20 K付近以下で示した。殆ど同じ結晶構造をもつ NaNiO_2 では、強磁性的な NiO_2 層が弱く反強磁性的に相互作用することを反映するメタ磁性転移が見られるのに

対し、 LiNiO_2 は極低温でもそのような明確な長距離磁気秩序を示さない（植村らによる 20 mK までの μ SR 実験、北岡らによる 4.2 K までの ^7Li -NMR 実験、太田らによる 4.2 K までの強磁場（25 T）中磁化測定実験）。さらにもう一つ奇妙な振る舞いとして、低磁場（10 Oe）で測定した磁化は、履歴をともなう明瞭なカスプを 8 K 付近に示すのに対し、 10^4 Oe の場合は全く履歴を示さず、低温で徐々に飽和する傾向が見られた。そのカスプは、長距離磁気秩序の発生を示すものではなく、まだ僅かに残存する結晶学的乱れによるクラスターガラス転移から来るものであることが同じ ^7Li -NMR 実験から示唆された。

NaNiO_2 に含まれる NiO_6 八面体はヤーンテラー効果により歪み、それにより軌道の縮退が解かれているのに対し、 LiNiO_2 の NiO_6 八面体は三回対称性を保つために軌道の二重縮退が残る。その場合には軌道整列により電子系のエネルギーの低下が図られるはずであるが、Ni イオンの二次元三角格子状の配列は、軌道整列に関するフラストレーションを引き起こし、さらにその結果として磁気転移が抑え込まれて発生しない可能性があるとして申請者は示唆している。

LiNiO_2 にキャリアを導入したことによる超伝導転移の可能性を検討するために、この試料から電気化学的に Li イオンを引き抜いた（ NiO_2 層にホールを導入したことに相当する） $\text{Li}_{0.98}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ の磁化特性を測定したが、超伝導による反磁性は観測されなかった。

論文審査の結果の要旨

1986年の記録破りの高い転移温度（ T_c ）をもつ複合銅酸化物超伝導体の発見は、世界的規模の新物質探索と機構解明のための研究を促した。また、量子化磁束の振る舞いにも二次元的な結晶構造と電子状態を反映した従来になく新しさが見出された。そしてこれらのいずれの側面についても問題点の明確化を促す典型的な物質とより優れた特性をもつ物質の開発・探索が求められてきた。

物質探索実験は、その規模の大きさ故に開始後約 5 年も経てば通常の条件下での合成はほぼ試し尽くされ、特殊な条件で安定化される準安定相を対象を移し始めた。なかでも高压合成法が有効であり、これまで 40 種余の超伝導体の合成が報告されている。本論文は、6 GPa、1000°C 付近での 3 種類の新しい銅酸化物超伝導体の合成と構造解析、および超伝導特性の測定結果を述べたものである。また、より意欲的な試みとして、小さいスピン（ $S=1/2$ ）をもつ Ni イオンが三角格子をなす LiNiO_2 について、Resonating Valance Bond State（RVB 状態）とよばれる新奇な電子状態が実現されている可能性を調べ、またそれにホールを注入したときに超伝導が出現する可能性を問うている。

水銀系超伝導体とよばれる $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ （ $n=1\sim 3$ ）は、特に $n=3$ の相が最高の超伝導転移温度（135 K）をもつという優れた特徴を示しながらも、一般に合成が難しく、しかも合成後も水分や二酸化炭素との反応により分解してしまう難点が指摘されてきた。本研究では水銀を一部レニウムで置換し、同時にバリウムをストロンチウムで全て置換することにより、これらの問題を解決しようとした。その結果、 T_c を高く保ちながら化学的安定性に優れ、さらに強い磁束ピンング力をもつという付加的な特徴を備えた $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ （ $x\sim 0.25$ 、 $T_c=90$ K）と $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ （ $x\sim 0.25$ 、 $T_c=120$ K）の高压合成に成功した。粉末 X 線回折、粉末中性子回折および電子線回折を用いた組成と構造に関する研究により、 HgO_2 ダンベルが ReO_6 八面体によって約 1/4 置換されており、これらが少なく

とも短距離内では規則配列していることが明らかになった。高压合成したままの試料と真空石英管に封じて500°C程度の温度で加熱することにより僅かに還元した試料では、結晶構造の斜方晶から正方晶への変化に加えて、大幅な超伝導体積分率の増加と T_c の上昇がみられた。これらは、超伝導の舞台である二次元 CuO_2 格子内のキャリア（ホール）濃度の減少によるものである。いずれの試料も、空气中で保存して安定であることが確認された。

$(\text{HgO}_2)^{2-}$ ダンベルの $(\text{ReO}_6)^{6-}$ 八面体による部分置換と Ba^{2+} の Sr^{2+} による全置換の効果には、上記のような化学的安定性の増加に加えて、不可逆磁場領域の拡大という当初予測されなかった良い点を含んでいることが見出された。不可逆磁場領域とは超伝導体の内部に侵入した磁束量子が結晶内で固定されて動き回らない温度—磁場領域のことである。銅酸化物の結晶構造と電子状態の二次元的な異方性は、従来の金属系超伝導体に比較して、量子磁束のピンギ力が弱いという問題を引き起こしていた。この点を改善するための指針が求められてきたが、本研究はそれに寄与するものである。改善の理由として最も可能性の高いものは、本研究ではじめて合成されたもう一つの炭酸基を含む超伝導体 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_2\text{C}_{1-\delta}\text{O}_y$ ($\delta \sim 0.25$, $T_c = 92 \text{ K}$) の特性と比較検討した結果から、酸素 $2p$ 準位と強く混成する $5d$ 準位に一個の不对電子をもつ Re^{6+} の存在による CuO_2 層を隔てる電荷供給層の金属化に基づく超伝導特性の異方性の低下と結論されている。

上記三種類の超伝導体に関する本研究は、次のような明確な特徴をもつと考えられる。(1)得られた超伝導相は、いずれもはじめて報告される新しい組成のものである、(2) HgO_2 ダンベルと ReO_6 八面体の3 : 1の割合での規則配列、および(3)炭酸基とその欠陥の3 : 1の割合での規則配列という構造に関する新しい特徴を見出した、(4) (Hg, Re) -超伝導体が優れたピンギ特性をもち、その原因として(5)レニウムの存在による電荷供給層の金属化の可能性を強く示唆した。

LiNiO_2 は、 $(\text{NiO}_6)^{9-}$ ($t^6 e^2 \underline{L}$, $S=1/2$) 八面体が稜を共有しながら NiO_2 層を形成し、その層間にリチウムイオンが挟み込まれる構造をもつ。ニッケルイオンが三角格子に配置されるため、その間に反強磁性的相互作用が働くと、RVB状態と呼ばれるスピン—重項液体状態が実現するという可能性が永らく問われてきた。しかし、リチウムイオンとニッケルイオンの規則分布の乱れとリチウムイオン位置への過剰ニッケルイオンの侵入が本質的な磁性の理解を妨げてきた。本研究では、それを解決するために反応性の非常によい黒色酸化ニッケル微粒子（組成はほぼ $\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ ）を調整し、それを用いて出発組成比、熱処理の温度と雰囲気を変化させながら数多くの試料を作製し、粉末X線回折、粉末中性子回折、 $10 \sim 10^4 \text{ Oe}$ の範囲の磁場中での磁化測定、共同研究者による μSR , $^7\text{Li-NMR}$, 強磁場中磁化測定などに供した。

その結果、ほぼ定比に近い組成、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($x < 0.01$) をもつ試料の合成に成功し、三角格子内の磁氣的相互作用が広く信じられてきた反強磁性的なものではなく、強磁性的なものであることを明らかにした。ただし、長距離磁気秩序は20 mKの低温に至っても発生しないことが共同研究者による μSR や $^7\text{Li-NMR}$ の実験から強く示唆されている。申請者は、三回対称性結晶場の下では軌道の二重縮退が残り、電子系のエネルギーの低下を図るために生ずると考えられるニッケルイオン間の軌道整列が三角格子であるためにフラストレートし、それが長距離磁気秩序の発生を抑えるという興味深い可能性を指摘した。なお、リチウムイオンのデインターカレーションによる超伝導は見られなかったが、将来にわたって試みら

れるべき重要な研究課題を提起しているといえる。

以上の研究成果を要するに、本論文は組成や構造、超伝導特性に明確な特徴をもつ新しい銅酸化物超伝導体 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($x \sim 0.25$), $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x \sim 0.25$), $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_2\text{C}_{1-\delta}\text{O}_y$ ($\delta \sim 0.25$) の合成にはじめて成功したものであり、さらに新奇な電子状態が期待されながらも不明確のままであった LiNiO_2 について、ほぼ理想的な組成とイオン分布をもつ試料の合成に成功し磁性を調べることにより重要な知見を得たものである。したがって本論文の理学上の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものとして認められた。